Über Disazofarbstoffe aus cis- und trans-Stilben, Tolan und Desoxybenzoin sowie ihre substantiven Eigenschaften

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Friedrich Lang
aus Binningen (Baselland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1938

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546711_0021

Über Disazofarbstoffe aus cis- und trans-Stilben, Tolan und Desoxybenzoin sowie ihre substantiven Eigenschaften

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Friedrich Lang

aus Binningen (Baselland)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.

1938

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *Fr. Fichter.*

Basel, den 10. November 1938.

Prof. Dr. *M. Reinhard*
Dekan

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Herrn *Friedrich Lang* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 10. Nov. 1938 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über Disazofarbstoffe aus cis- und trans-Stilben, Tolan und Desoxybenzoin sowie ihre substantiven Eigenschaften

kann eingesehen oder entliehen werden:

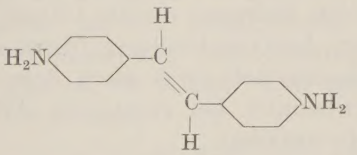
1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIX, Fasciculus Quintus, 1936 und Volumen XXI, Fasciculus Primus, 1938.

Über Disazofarbstoffe aus cis- und trans-Stilben, Tolan- und Desoxybenzoin sowie ihre substantiven Eigenschaften.

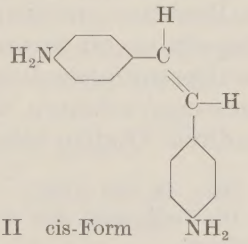
Unter den zahlreichen Theorien, welche die Substantivität von Baumwollfarbstoffen erklären sollen, geht eine von dem Gedanken aus, dass die Molekeln substantiver Farbstoffe aus langgestreckten geraden Ketten bestehen und diese sich an die langgestreckten Ketten der Cellulosemolekeln anlagern können. Obwohl diese Auffassung an sich recht plausibel ist, scheint sie mit Ausnahme einiger optischer Beobachtungen experimentell noch wenig gestützt zu sein. Massgebend war unter anderm wohl die übliche „langgestreckte" Schreibweise der Benzidinfarbstoffe, bei welcher allerdings der Knick bei den (anti-)Azogruppen nicht berücksichtigt wurde. Es ist nach dieser Auffassung auch nicht ohne weiteres verständlich, warum die Farbstoffe aus o-Tolidin (3,3′-Dimethyl-4,4′-diamino-diphenyl) substantiv, die isomeren aus m-Tolidin (2,2′-Dimethyl-4,4′-diamino-diphenyl) hingegen nicht substantiv sind. Zur Erklärung wurde gelegentlich angenommen, dass in letzterem Fall die freie Drehbarkeit behindert ist[1]), doch wissen wir darüber noch nichts Genaues.

Es erschien uns möglich, die Frage der sterischen Einflüsse bei den Stilbenfarbstoffen experimentell in Angriff zu nehmen. Die substantiven Farbstoffe aus p,p′-Diamino-stilben und seiner o,o′-Disulfosäure werden gewöhnlich in vereinfachter Schreibweise ebenfalls als gerade Ketten formuliert. Berücksichtigt man aber die Tatsache, dass in ihrer Mitte eine Äthylenbrücke — offenbar in trans-Konfiguration — vorliegt, so enthalten diese Farbstoffe auch in der Mitte noch einen Knick, entsprechend Formel I, in der man sich beidseitig noch die Azogruppe in Kupplung mit einem Naphtylamin- oder Naphtolderivat ergänzen muss. Immerhin mag man hier mit einigem guten Willen noch von einer mehr oder weniger geraden Kette reden.



I trans-Form

p,p′-Diamino-stilben



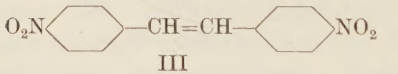
II cis-Form

[1]) Vgl. z. B. *Hodgson*, J. Soc. Dyers Colour. **49**, 213 (1933); C. **1933**, II. 2004.

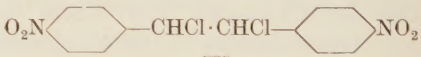
Dieses Argument fällt aber dahin, wenn es gelingt, das cis-p,p'-Diamino-stilben(II) und seine Disazofarbstoffe darzustellen; hier muss auf alle Fälle ein Winkel vorliegen; eine solche Molekel kann keinesfalls mehr als gerade oder langgestreckte Kette aufgefasst werden.

Wir stellten uns daher die Aufgabe, dieses cis-Diamin darzustellen. Vor kurzem haben *Ruggli* und *Zaeslin*[1]) bereits die cis-Form des ortho-ortho'-Diamino-stilbens durch Hydrierung von o,o'-Dinitro-tolan erhalten; da hier aber die räumlichen Verhältnisse hinsichtlich der Stellung der Aminogruppen zueinander weniger eindeutig sind, haben wir im vorliegenden Fall die einfacher gebaute p,p'-Reihe vorgezogen.

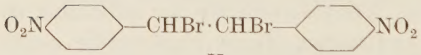
Das p,p'-Dinitro-stilben (III) ist bisher nur als trans-Form mit Sicherheit bekannt. *Walden* und *Kernbaum*[2]) geben an, dass nach seiner Darstellung aus p-Nitro-benzylchlorid und Alkali aus dem rohen Präparat „niedrig schmelzende Teile" mit Aceton extrahierbar sind, die aber keine scharfen Schmelzpunkte aufweisen und nicht ausdrücklich als cis-Form angesprochen werden. Ein bei 210—216° schmelzender Anteil gab auf Dinitro-stilben stimmende Zahlen; ein bei 165—174° schmelzender Körper war sauerstoffreicher. Nach unseren Erfahrungen betragen diese niederschmelzenden Anteile etwa 1%; einheitliche Substanzen lassen sich aber nur in minimaler Ausbeute gewinnen. Ein von uns beobachteter Körper vom Smp. 199° enthielt nach der Analyse 5 Sauerstoffatome. Auf diesem Wege war also ein zuverlässiges Material kaum zu gewinnen[3]).



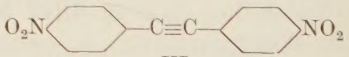
III



IV



V



VI

Wir wählten daher den Weg über das p,p'-Dinitro-tolan (VI). *Pfeiffer* und *Kramer*[4]) haben dieses aus Dinitro-stilben (III) über sein Dichlorid (IV), *Reinhardt*[5]) über das Dibromid (V) erhalten. Wir haben beide Darstellungen noch etwas ausgearbeitet. Die erstere Reaktion erschien uns zunächst sicherer, da die Chlorwasserstoffabspaltung oft zuverlässiger zur Acetylenbindung führt als die Bromwasserstoffabspaltung; doch lassen sich auch nach dem etwas bequemeren Verfahren über das Dibromid bei richtigem Arbeiten einwandfreie Dinitro-tolan-Präparate erzielen.

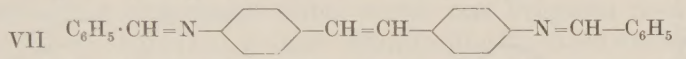
---

[1]) Helv. **18**, 853 (1935). [2]) B. **23**, 1960 (1890).

[3]) Die Frage nach dem cis-p,p'-Dinitro-stilben wird jedoch weiter unten nochmals näher erörtert.

[4]) B. **46**, 3658, 3659 (1913). [5]) B. **46**, 3598 (1913).

Das p,p'-Dinitro-tolan lässt sich nun durch Hydrierung in Gegenwart von Nickelkatalysator glatt in die cis-Form (II) des p,p'-Diamino-stilbens überführen; bei reinem Ausgangsmaterial wird daneben keine trans-Form beobachtet. Das cis-Diamin ist durch seinen Smp. 121° und seine viel leichtere Löslichkeit vom trans-Diamin (Smp. 226°) leicht zu unterscheiden. Auch die Diacetyl- und Dibenzoyl-derivate sowie die durch Kondensation mit Benzaldehyd zugänglichen Di-benzalverbindungen (Azomethine, VII) zeigen grosse Schmelzpunktsunterschiede.

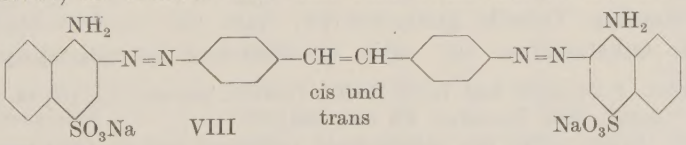
VII 

Desgleichen ist der Schmelzpunktsunterschied gegenüber p,p'-Diamino-tolan (Smp. 236°) sehr erheblich. Dass kein p,p'-Diamino-dibenzyl (Smp. 136°) vorliegt, geht daraus hervor, dass sich unser cis-Amin durch Kochen mit Salzsäure in die bekannte trans-Form (I) umlagern lässt. Auch ist die Bildung der cis-Formen bei der partiellen Hydrierung von Tolanen durch Arbeiten von *E. Ott* wie von uns genügend belegt.

Das Di-chlorhydrat des cis-Diamins (II) ist in kaltem Wasser leicht löslich, das des trans-Diamins (I) schwerlöslich. Dies ermöglicht eine leichte Trennung der Amine für den Fall, dass man durch Anwendung unreiner (stilben-haltiger) Tolanderivate bei der Hydrierung ein Gemisch von cis- und trans-Form erhalten sollte, was aber vermieden werden kann.

Vor der Diazotierung war noch die Beständigkeit gegen Salzsäure zu prüfen. Das cis-Diamin kann 24 Stunden in n. Salzsäure gelöst stehen bleiben und dann sogar noch kurz aufgekocht werden, ohne sich umzulagern; bei einstündigem Kochen mit 10-proz. Salzsäure geht es aber in die trans-Form über, deren schwerlösliches Chlorhydrat alsdann beim Erkalten auskrystallisiert.

Die Tetrazotierung der beiden stereoisomeren Amine wurde unter sorgfältigster Kühlung durchgeführt; die Kupplung mit zwei Mol Naphtionsäure zum „Stilbenrot G" (VIII) erfolgte unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Darstellung von Kongorot. Die Farbstoffe wurden ausgesalzen und nach einer von *C. Robinson* und *H. A. T. Mills*[1]) angegebenen Methode von Salz befreit. trans-Stilbenrot ist ein braunstichig rotes Pulver, das in Wasser eine trübe braunstichig rote Lösung gibt. cis-Stilbenrot ist ein rein rotes Pulver, in Wasser klar mit rein roter Farbe löslich.



VIII

[1]) Proc. Royal Soc. [A] **131**, 576, 596 (1931).

Die Absorptionsspektren in wässriger Lösung (Fig. 1) wurden von Hrn. Stadtchemiker Dr. *H. Mohler* in Zürich aufgenommen, dem wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Nach seinem Befund sind die Absorptionskurven im sichtbaren Gebiet des Spektrums einander ähnlich, doch ist diejenige des cis-Farbstoffs um etwa 200 Å nach kürzeren Wellen verschoben. Ähnliche Unterschiede sind bei cis-trans-Isomeren anderer Substanzklassen von *Errera* und von *Donle* beobachtet worden[1]). Bemerkenswert ist die geringere Absorption von trans-Stilbenrot im Ultraviolett.

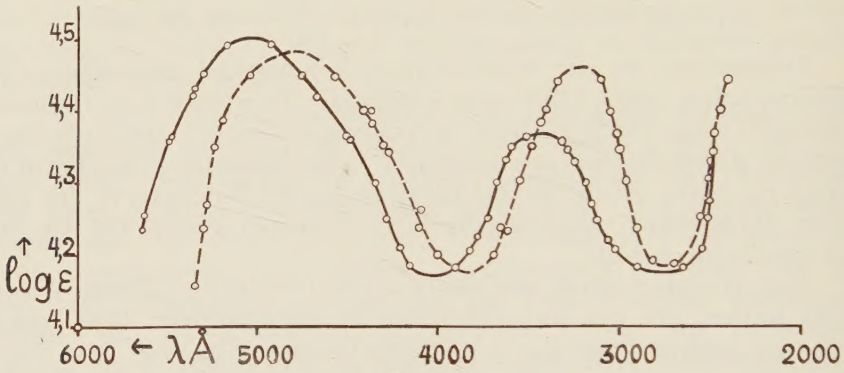


Fig. 1.

Ausgezogene Kurve: trans-Stilbenrot, Maxima bei 5040 und 3440 Å; Minima bei 4040 und 2760 Å.

Gestrichelte Kurve: cis-Stilbenrot, Maxima bei 4800 und 3200 Å; Minima bei 3800 und 2740 Å.

Es tritt also im sichtbaren Gebiet und im U. V. je eine Absorptionsbande auf.

Als Abszissen wurden die Wellenlängen in Å aufgetragen, als Ordinaten die Logarithmen des molaren Extinktionskoeffizienten.

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J}$$

c = Konzentration in Mol/L; d = Schichtdicke in cm.

Beide Farbstoffe erwiesen sich als substantiv. Eine zahlenmässige Bestimmung der Substantivität gegenüber Baumwolle wurde nach der von *P. Ruggli*[2]) früher angegebenen Methode ausgeführt[3]). Die Substantivität wird dabei in Prozent des gesamten vorhandenen Farbstoffs als Differenz zwischen Aufziehvermögen und Abziehbarkeit bestimmt, und zwar nach bestimmten Standardbedingungen ohne und mit Glaubersalz, so dass sich für jeden Farbstoff zwei Werte bzw. zwei Gleichungen ergeben. Aus der untenstehenden Tabelle geht hervor, dass der cis-Farbstoff sogar erheblich substantiver ist. Die cis-Färbung ist allerdings heller

[1]) *Errera*, J. Physique Rad. **7**, 215 (1926); *Donle*, Z. physikal. Ch. [B] **18**, 146 (1932).

[2]) *P. Ruggli*, Mell. Textilber. **15**, 68 (1934).

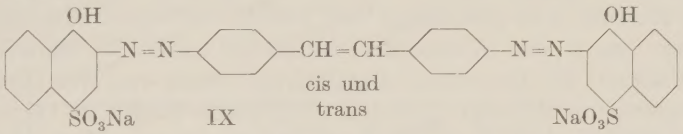
[3]) Der Versuch wurde hier entsprechend verkleinert und die Gehaltsbestimmung der Restflotten kolorimetrisch statt titrimetrisch vorgenommen.

wegen der geringeren Ergiebigkeit, ein Zeichen, dass für die Bestimmung der Adsorption eine blosse Betrachtung der Färbung irreführend ist.

Da der cis-Farbstoff bestimmt angular gebaut ist, geht aus den Versuchen hervor, dass die Molekel eines substantiven Farbstoffs keine lange, gerade Kette zu bilden braucht. Über die Form und Grösse der Kolloidteilchen ist damit noch nichts gesagt.

Um sicher zu sein, dass der cis-Farbstoff sich nicht im Verlaufe seiner Darstellung umgelagert habe, wurde das Präparat noch einer reduzierenden Spaltung mit Stannochlorid unterworfen und ergab reines cis-p,p'-Diamino-stilben zurück.

Als zweites Beispiel haben wir die Tetrazoverbindungen des cis- und trans-Diamins noch mit *Nevile-Winther*-Säure (1-Naphtol-4-sulfosäure) gekuppelt und die Farbstoffe IX gereinigt; sie sollen der Kürze halber als „Stilbenviolett" bezeichnet werden, da die Lösung des trans-Farbstoffs bordeauxviolett, die des cis-Farbstoffs rotviolett ist.

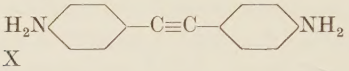


Wie aus untenstehender Tabelle hervorgeht, ist hier der cis-Farbstoff beim Versuch mit Glaubersalz ungefähr gleich substantiv wie trans. Die Färbungen sind verhältnismässig wenig ergiebig, verglichen mit der Farbe der Lösungen, was bei Farbstoffen in diesem wie im umgekehrten Sinn öfters vorkommt. Auch wenn man den Zahlen in Anbetracht der Kleinheit der Versuche keine grosse Genauigkeit beimisst, bleibt die qualitative Tatsache der Substantivität bestehen. — Wir gedenken zunächst die Eigenschaften dieser Farbstoffe unter Hinzuziehung der entsprechenden Tolan- und Desoxybenzoin-verbindungen noch weiter zu vergleichen.

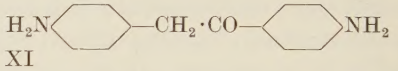
Tabelle.

	Na_2SO_4-Zusatz	Aufzieh-vermögen	Abzieh-barkeit	Substan-tivität
trans-Stilbenrot . . .	ohne	10	0,2	9,8
	mit	34	8	26
cis-Stilbenrot	ohne	50	4	46
	mit	70	14	56
trans-Stilbenviolett . .	ohne	19	0,4	18,6
	mit	95	10	85
cis-Stilbenviolett . . .	ohne	25	0,4	24,6
	mit	94	10	84

Zur Ergänzung dieser Reihe haben wir nunmehr auch Azofarbstoffe aus p,p'-Diamino-tolan (X) und p,p'-Diamino-desoxybenzoin (XI) untersucht.



X



XI

Das p,p'-Diamino-tolan (X) wurde bisher durch chemische Reduktion der Dinitro-verbindung erhalten[1]). Wie schon *Zincke* und *Fries*[2]) beobachteten, ist es in gelöstem oder feuchtem Zustande ein ziemlich empfindlicher Körper, der schon durch längeres Kochen mit Alkohol teilweise verharzt, teilweise unter Hydratisierung der dreifachen Bindung in Diamino-desoxybenzoin (XI) übergeht; ähnlich reagiert es beim Kochen mit Mineralsäuren oder Eisessig. Infolgedessen war bei der bisherigen Darstellung, Aufarbeitung und Reinigung grosse Vorsicht erforderlich.

Wir haben die Reduktion katalytisch durchgeführt. Nachdem wir früher[3]) durch Hydrierung von Dinitro-tolan mit 7 Mol Wasserstoff unter Mithydrierung der Acetylenbindung cis-Diamino-stilben erhalten hatten, war allerdings der Erfolg bei Unterbrechung nach Aufnahme von 6 Mol Wasserstoff zunächst unsicher, da bei einigen andern Fällen[4]) die Reduktion der Nitrogruppen von der Hydrierung der ungesättigten Mittelgruppe nicht in glatten Stufen zu trennen war. Im vorliegenden Falle war das Ergebnis günstiger. Nach Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge krystallisierten 60% p,p'-Diamino-tolan direkt in reiner Form, weitere 22% waren etwas weniger rein. Erst in der letzten Mutterlauge waren 17% des viel leichter löslichen cis-p,p'-Diamino-stilbens (II) enthalten, die leicht abzutrennen waren.

Das p,p'-Diamino-tolan (X) wurde durch einige Derivate charakterisiert (vgl. den experimentellen Teil) und dann zur Darstellung zweier Farbstoffe verwendet[5]). Die Kupplung der Tetrazoverbindung mit zwei Mol Naphtionsäure — ähnlich wie bei der Darstellung von Kongorot — ergab einen roten Farbstoff („Tolanrot"[6])), der gut gereinigt werden konnte und der Formel (XII) entsprach. Die Baumwollfärbung ist braunrot. Durch Kupplung

[1]) *H. Reinhardt*, B. **46**, 3599, 3600 (1913).

[2]) A. **325**, 73 (1902); *H. Reinhardt*, B. **46**, 3600 (1913).

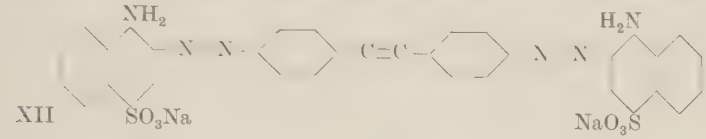
[3]) Helv. **19**, 1002 (1936).

[4]) *P. Ruggli* und *O. Schmid*, Helv. **18**, 1232 (1935); *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. **19**, 1291 (1936); **20**, 38 (1937). Auch bei der Darstellung von o-Amino-tolan verlief die Hydrierung ungünstig, sodass wir zur chemischen Reduktion der Nitroverbindung zurückkehrten. Helv. **18**, 1220 (1935).

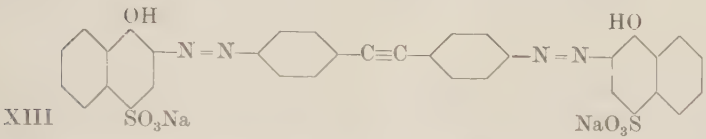
[5]) Schon von der Firma *Kalle & Co.* dargestellt. D. R. P. 45371; Frdl. **2**, 457. *H. Reinhardt*, B. **46**, 3601 (1913).

[6]) Nicht zu verwechseln mit einem Farbstoff dieses Namens, der aus diazotiertem Anilin und K-Säure entsteht; *Schultz*' Tabellen Nr. 42, 7. Auflage.

von tetrazotiertem Diamino-tolan mit zwei Mol *Nevile-Winther*-Säure (1-Naphtol-1-sulfosäure) entstand ein „Tolanviolett" (XIII), das Baumwolle rotviolett färbt, aber nur in Gegenwart von Glaubersalz.



XII



XIII

Die färberische Prüfung, deren Einzelheiten aus der folgenden Tabelle hervorgehen, ergab, dass beide Farbstoffe substantiv sind[1]), obwohl die Färbungen heller aussehen als die der entsprechenden Stilbenfarbstoffe. Beim Tolanviolett zeigen die Zahlen eine Baumwollaffinität nur in Gegenwart von Salz, ein Fall, der auch bei einzelnen technischen Farbstoffen wie Diaminblau 2 B (Benzidin → 2 Mol H-Säure) gelegentlich vorkommt.

Tabelle.

	Na_2SO_4-Zusatz	Aufzieh-vermögen	Abzieh-barkeit	Substan-tivität
Tolanrot	ohne	40	3	37
Tolanrot	mit	62	6	56
Tolanviolett . .	ohne	6	1	5
Tolanviolett . .	mit	38	8	30

Diese Ergebnisse wurden durch Diffusionsversuche bestätigt, wobei neben den Tolanfarbstoffen auch die früheren Präparate von cis- und trans-Stilbenfarbstoffen untersucht wurden. Zum Vergleich wurde noch Kongorot herangezogen. Durch neutrale 2-proz. Gelatinegallerte diffundieren alle diese Farbstoffe auch in Tagen nur um 1 --2 mm, was sie auf gleiche Stufe mit dem Kongorot stellt und ihren kolloiden Charakter beweist.

Obwohl wir nicht an der Konstitution der Tolanfarbstoffe zweifeln, wurde versucht, durch reduktive Spaltung von Tolanrot (XII) Diaminotolan zurückzuerhalten, um zu beweisen, dass während der Diazotierung und Kupplung nicht etwa Wasseranlagerung zu Diamino-desoxybenzoin stattgefunden hat. Da man allerdings hierzu mit stark salzsaurer Zinn(II)chloridlösung mehrere Minuten kochen muss, wurde Diamino-desoxybenzoin erhalten. In ähnlicher Weise

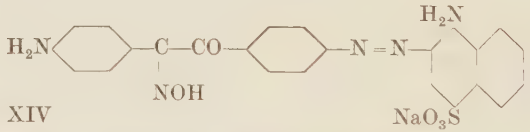
[1]) Schon bekannt durch das zitierte Patent der Firma *Kalle & Co.*

erhielten *Zincke* und *Fries*[1]) bei dem Versuch, das p,p′-Diamino-tolan durch Verkochen seines Tetrazoniumsulfates mit Säure zum Dioxytolan zu gelangen, statt dessen in schlechter Ausbeute Dioxy-desoxybenzoin.

Wir mussten uns daher mit dem Nachweis begnügen, dass die Acetylenbindung zum mindesten bei der Tetrazotierung, die ja in diesem Sinn die gefährlichere Operation ist, intakt bleibt, indem wir aus tetrazotiertem Diamino-tolan durch Verkochen mit Alkohol unter Abstumpfen der Säure Tolan erhielten, das frei von Desoxybenzoin war.

Eine weitere Möglichkeit wäre in dem Vergleich mit den entsprechenden Desoxybenzoin-farbstoffen gelegen, die man durch Tetrazotieren von p,p′-Diamino-desoxybenzoin und nachfolgende Kupplung erhalten sollte. *H. Reinhardt*[2]) bemerkt dazu kurz, dass Diamino-desoxybenzoin keine substantiven Baumwollfarbstoffe, sondern nur Wollfarbstoffe gibt. Er weist auch darauf hin, dass Diamino-desoxybenzoin (XI) mit drei Mol salpetriger Säure reagiert.

Wir haben p,p′-Diamino-desoxybenzoin (XI) mit genau zwei Mol salpetriger Säure umgesetzt, in der Meinung, dass wohl zunächst die beiden Aminogruppen diazotiert würden[3]). Die Analyse des roten Kupplungsproduktes mit Naphtionsäure weist jedoch auf die Formel XIV hin.



XIV

Das analytisch bestimmte Atomverhältnis N : S wie 5 : 1 zeigt, dass hier nur einseitige Kupplung, also offenbar auch nur einseitige Diazotierung stattgefunden hat, indem das zweite Mol salpetriger Säure zur Bildung der Isonitrosoverbindung verbraucht wurde.

Die freie Aminogruppe liess sich in dem Farbstoff nachweisen, indem die (schwache) orange Baumwollfärbung auf der Faser nachdiazotiert und alkalisch mit H-Säure zu Blauviolett entwickelt werden konnte. Auch präparativ liess sich der Farbstoff nochmals diazotieren und mit 6-Brom-2-naphtol kuppeln. Aus dem Bromgehalt des sorgfältig gereinigten Farbstoffs geht hervor, dass eine zweite Kupplung, wenn auch unvollständig (zu etwa 40%), eingetreten ist.

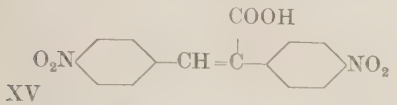
[1]) A. **325**, 75 (Anmerkung) (1902).

[2]) B. **46**, 3601 (1913).

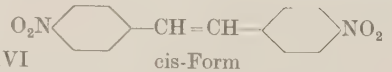
[3]) Eine Andeutung hierfür ergibt sich aus der Angabe von *Zincke* und *Fries*, dass sie durch Tetrazotieren von Diamino-desoxybenzoin-sulfat in 50-proz. Schwefelsäure und nachfolgendes Verkochen Dioxy-desoxybenzoin erhielten, allerdings in schlechter Ausbeute. A. **325**, 75 (1902). Vgl. auch *Reinhardt*, B. **46**, 3601 (1913).

Zur Frage des cis-p,p'-Dinitro-Stilbens (XVI).

In der vorigen Arbeit[1]) haben wir das cis-p,p'-Diamino-stilben (II) durch Hydrierung von Dinitro-tolan in glatter Reaktion dargestellt; auch jetzt bleibt diese Darstellung die beste. Immerhin sollte dieses cis-Diamin (II) natürlich auch aus cis-p,p'-Dinitro-stilben (XVI) durch Reduktion zugänglich sein. Wir haben daher einige Versuche zur Darstellung dieses letzteren ausgeführt.



XV



XVI cis-Form

Die Möglichkeit, in den niedriger schmelzenden Nebenprodukten der Darstellung von trans-p,p'-Dinitro-stilben[2]) die cis-Form zu finden, hatte sich nicht verwirklicht[3]). Dagegen sollte der cis-Dinitro-körper (XVI) nach neueren Erfahrungen[4]) durch Kondensation von p-Nitro-benzaldehyd mit p-Nitrophenyl-essigsäure und Decarboxylierung der entstehenden p,p'-Dinitro-stilben-μ-carbonsäure (α-p-Nitrophenyl-p-nitro-zimtsäure, Formel XV) erhalten werden. *N. M. Cullinane*[5]) hat bei der Kondensation der genannten beiden Komponenten mit Piperidin unter spontaner Decarboxylierung blassgelbe Nadeln vom Smp. 234° erhalten[6]), die als 4,4'-Dinitro-stilben (ohne sterische Bezeichnung) angesprochen wurden. Wir erhielten nach dieser Vorschrift nur höher schmelzende Produkte, teils vom Smp. 260—270°, teils 285°, die im wesentlichen aus trans-Form bestanden.

Wir haben dann durch Kondensation von p-Nitro-benzaldehyd und p-nitrophenyl-essigsaurem Natrium mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid die Säure XV in Substanz dargestellt[7]) und sie anschliessend mit Chinolin und Kupferpulver decarboxyliert. Dabei liess sich — neben etwas trans-Form — eine einheitliche Substanz vom konstanten Smp. 185° gewinnen, die wir als cis-p,p'-Dinitro-stilben ansprechen. Sie liess sich einerseits durch Erhitzen mit Nitrobenzol und etwas Jod[8]) in die bekannte trans-Form umlagern, andererseits ergab sie bei der katalytischen Reduktion in der erwarteten Weise das cis-p,p'-Diamino-stilben.

[1]) Helv. **19**, 996 (1936).

[2]) *Walden* und *Kernbaum*, B. **23**, 1960 (1890).

[3]) Helv. **19**, 997 (1936).

[4]) *T. W. J. Taylor* und *P. M. Hobson*, Soc. **1936**, 181; *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. **20**, 37 (1937).

[5]) Soc. **123**, 2060 (1923).

[6]) Die trans-Form des Dinitro-stilbens schmilzt bei 288°.

[7]) *W. Borsche* hatte bereits den Ester durch Kondensation mit Piperidin erhalten und ihn zur Säure verseift. B. **42**, 3598 (1909).

[8]) Methode von *Ruggli* und *Staub*, Helv. **20**, 39, 44 (1937).

Experimenteller Teil.

p,p'-Dinitro-tolan (VI).

a) Über das Dichlorid[1]). Je 10 g pulverisiertes p,p'-Dinitrostilben[2]) werden in 100 cm³ Chloroform suspendiert und 30 Minuten lang ein lebhafter Chlorstrom bis zur Sättigung eingeleitet. Dann exponiert man 3—4 Tage am hellen Sonnenlicht oder an einer 300 Watt-Osramlampe, wobei im letzteren Falle auch über Nacht belichtet wird und zwar unter Berieselung der Gefässe mit Wasser. Dabei verwandelt sich das schwimmende gelbe Pulver in das farblose schwere Dichlorid, das sich absetzt. Die Rohausbeute beträgt 5 g; das Chloroform enthält daneben nur Harz. Die abgesaugten Krystalle werden mit Alkohol verrieben. Zur Weiterverarbeitung ist Umkrystallisieren erforderlich, und zwar am besten aus Acetylen-tetrachlorid (10 g:200 cm³), das die Substanz besser löst als Eisessig. Die Reinausbeute beträgt 3,5 g Dichlorid; unsere Präparate zeigten den Smp. 288° (unkorr.).

Die Überführung in p,p'-Dinitro-tolan gab in der bisherigen Ausführungsform bei grösseren Ansätzen bisweilen einen uneinheitlichen Reaktionsverlauf unter Bildung von Produkten mit zu hohem Schmelzpunkt; wir haben daher das Kaliumhydroxyd vorsichtiger einwirken lassen. 10 g feingepulvertes Dichlorid werden mit 100 cm³ Alkohol zum Sieden erhitzt und die Suspension unter Rühren innert 45 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd in 7,5 cm³ Wasser und 50 cm³ Alkohol versetzt. Die rotbraun gewordene Suspension wird weitere fünf Stunden unter Rückfluss gekocht und heiss abgesaugt. Man entfernt das Kaliumchlorid durch Waschen mit heissem Wasser, spült mit kaltem Alkohol nach und trocknet auf dem Wasserbad; die Ausbeute beträgt 7,5 g chlorfreies Produkt. Das Dinitro-tolan wird wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert und ergibt 4,5 g (57% d. Th.) reine Substanz vom Smp. 202—203° (unkorr., Lit. 211°).

b) Über das Dibromid[3]). 35 g gepulvertes p,p'-Dinitrostilben werden auf Glasplatten unter einer grossen Glasglocke in dünner Schicht neben einer Schale mit 15 g Brom zwei Tage dem hellen Sonnenlicht ausgesetzt, darauf frisch pulverisiert und mit weiteren 15 g Brom erneut zwei Tage belichtet. Eine dritte Belichtung mit frischem Brom bewirkt keine Gewichtszunahme mehr; diese betrug 17 g anstatt 20,8 g. Nach Waschen mit wenig Alkohol wird auf dem Wasserbad getrocknet. Die Bromierung verläuft ganz analog bei Verwendung einer 300 Watt-Osramlampe, die möglichst nahe gerückt werden muss.

[1]) Vgl. *Pfeiffer* und *Kramer*, B. **46**, 3658, 3659 (1913).
[2]) *Walden* und *Kernbaum*, B. **23**, 1959 (1890).
[3]) *Elbs* und *Bauer*, J. pr. [2] **34**, 344 (1886); *Reinhardt*, *B.* **46**, 3598 (1913).

40 g gewaschenes und gepulvertes Dibromid, das wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht gut umkrystallisiert werden kann, werden in 400 cm³ Alkohol unter Rühren zum Sieden erhitzt und 55,5 cm³ methylalkoholisches Kaliumhydroxyd, enthaltend 10,4 g KOH, in 45 Minuten zugetropft, worauf man noch eine halbe Stunde weiterkocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben und ergibt 22 g bromfreies Rohprodukt. Dieses wird mit 500 cm³ Eisessig ausgekocht, wobei einige Gramm Dinitro-stilben zurückbleiben, deren Anwesenheit wohl hauptsächlich auf die vorherige unvollständige Bromierung zurückzuführen ist. Das leichter lösliche Dinitro-tolan wird aus Eisessig in einer Reinausbeute von 14 g erhalten und schmilzt bei 211—214°, also etwas höher als das über das Dichlorid dargestellte Präparat.

Während die erstere Methode über das umkrystallisierbare Dichlorid sicherer zu einwandfreien Präparaten führt, gibt die zweite bessere Ausbeuten an Dibromid wie an Dinitro-tolan und ist präparativ bequemer, doch muss die letztere Substanz öfter umkrystallisiert werden.

Da wir grössere Mengen p,p'-Dinitro-tolan darzustellen hatten, haben wir einige weitere Verbesserungen an der früheren Darstellung angebracht.

a) Über Dinitro-stilben-dichlorid. Die übliche Chlorierung des p,p'-Dinitrostilbens in Chloroform-Suspension erfordert mehrtägiges Belichten, was wohl hauptsächlich auf die Schwerlöslichkeit zurückzuführen ist.

5 g reines Dinitro-stilben wurden in 200 cm³ siedendem Eisessig, der etwa 1,5 g löst, ½ Stunde an einer starken Glühlampe mit einem lebhaften Chlorstrom behandelt, wobei die gelbe Substanz in eine farblose milchige Trübung überging, die nach Erkalten in Wasser gegossen wurde. Der viel zu tiefe Schmelzpunkt der Substanz (7 g) wies auf ein Gemisch hin, das auch durch Krystallisation nicht trennbar war. Trotzdem erhielt man daraus 3,2 g halogenfreies Dinitro-tolan.

5 g Dinitro-stilben wurden in 50 cm³ heissem Nitrobenzol gelöst und nahe an einer starken Lampe mit Chlor gesättigt, bis gelbe Dämpfe über der Flüssigkeit erschienen; dann liess man eine weitere halbe Stunde im Licht stehen, worauf beim Erkalten Krystallisation eintrat. Smp. 282—286° (*Ruggli* und *Lang* 288°, *Pfeiffer* und *Kramer* 302°).

b) Über Dinitro-stilben-dibromid, jetzt die beste Methode. Bisher musste die fein gepulverte Substanz 4 Tage in einer Bromatmosphäre belichtet werden. Da das Pulver nicht völlig durchreagiert und das schwer lösliche Dibromid praktisch kaum umzukrystallisieren ist, musste das rohe Bromierungsprodukt auf Dinitro-tolan verarbeitet werden, wobei eine gewisse Menge Dinitro-stilben abzutrennen war, was allerdings durch die Löslichkeitsunterschiede erleichtert wird.

Auch hier bewährte sich die Anwendung eines Lösungsmittels. 10 g Dinitro-stilben, das durch Auskochen mit Aceton gereinigt ist, werden in 100 cm³ siedendem Nitrobenzol[1]) gelöst. Dann lässt man ohne weitere Erwärmung unter Belichtung mit einer möglichst nahe gestellten starken Osramlampe in 10 Minuten eine Mischung von 2 cm³ Brom und 5 cm³ Nitrobenzol zutropfen, wobei das Ende des Tropftrichters unter die Lösung getaucht wird. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Dibromid in glänzenden farblosen Nädelchen aus. Falls die Ausscheidung gelb ist, muss sie durch Erwärmen

[1]) *Pfeiffer* und *Eistert* (J. pr. [2] **124**, 176 (1930)) haben in kochendem Eisessig bromiert, doch ist die Löslichkeit in Nitrobenzol besser.

wieder gelöst werden. Dann lässt man im Licht erkalten und kühlt schliesslich, worauf die Substanz abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen wird. Ausbeute 13 g Dibromid (81% der Theorie) vom Smp. 283°.

In Anbetracht der hier erhaltenen grösseren Krystalle ist auf gutes Pulverisieren Wert zu legen. Dann werden je 10 g in 100 cm³ kochendem Alkohol unter gutem Rühren mit 2,6 g Kaliumhydroxyd (gelöst in Methanol, berechnete Menge) umgesetzt und ergeben 5,8 g Rohprodukt. Dieses wird in 200 cm³ heissem Eisessig gelöst, worauf zuerst 1,4 g eines unreinen Gemisches in kurzen rotbraunen Nädelchen krystallisiert[1]). Nun wird vorteilhaft dekantiert und die Lösung durch nochmaliges Erhitzen geklärt, worauf beim Erkalten die Hauptmenge des Dinitro-tolans in langen Nadeln krystallisiert, die durch Umkrystallisieren völlig rein werden. Smp. 210—212° (*Reinhardt* 208°, *Pfeiffer* und *Kramer* 211°). Reinausbeute 61,5% der Theorie.

cis-p,p'-Diamino-stilben (II).

10 g gepulvertes p,p'-Dinitro-tolan werden in 300 cm³ Essigester, 200 cm³ Alkohol und 40 cm³ Wasser suspendiert und mit 20 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* (gewogen als Rohkatalysator plus Tonpulver) bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Je nach Güte des Katalysators ist die Aufnahme nach drei bis sieben Stunden beendet; sie betrug 5,5 Liter, während sich 5,8 Liter für die Reduktion der beiden Nitrogruppen und die Hydrierung der Acetylenbindung zur Äthylenbindung berechnen. Die vom Katalysator abgesaugte Lösung wird im Vakuum bei 20—30° auf etwa 80 cm³ abdestilliert, worauf beim Kühlen mit Eiswasser die Hauptmenge des cis-p,p'-Diamino-stilbens auskrystallisiert; der Rest wird durch weiteres Eindampfen gewonnen. Ausbeute 7 g oder 89% der Theorie. Die Substanz krystallisiert nach Umlösen aus Methylalkohol in grossen säulenförmigen hellgelben Prismen vom Smp. 121°[2]). Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

4,350 mg Subst. gaben 12,775 mg CO_2 und 2,715 mg H_2O
3,060 mg Subst. gaben 0,369 cm³ N_2 (18,8°, 732 mm)

$C_{14}H_{14}N_2$	Ber. C 79,95	H 6,71	N 13,33%
	Gef. „ 80,09	„ 6,89	„ 13,57%

Verwendet man als Ausgangsmaterial für die Hydrierung ein nicht genügend umkrystallisiertes, über das Dibromid bereitetes Dinitro-tolan, so kann infolge Anwesenheit von Dinitro-stilben etwas trans-p,p'-Diamino-stilben vom Smp. 226° als Nebenprodukt auftreten. Dieses krystallisiert wegen seiner schweren Löslichkeit zuerst aus und kann leicht erkannt und entfernt werden. Eine weitere Reinigungsmethode besteht im Verreiben mit kalter verdünnter Salzsäure, worin das Chlorhydrat der cis-Form spielend löslich, dasjenige der trans-Form in der Kälte sehr schwer löslich ist. Mit Ammoniak erhält man die freien Basen zurück. Bei Verwendung

[1]) Die bei 210—230° schmelzende Substanz enthält Dinitro-stilben, doch lässt sich mit Eisessig etwas Dinitro-tolan ausziehen.

[2]) Die Base kann nicht mit Diamino-tolan verwechselt werden, da dieses den Smp. 236° hat. Vgl. *Reinhardt*, B. **46**, 3600 (1913).

reiner Ausgangsmaterialien für die Hydrierung haben wir ausschliesslich cis-p,p'-Diamino-stilben gefunden.

trans-p,p'-Diamino-stilben (I).

Man geht vom reinen trans-p,p'-Dinitro-stilben aus, das durch Auskochen mit Aceton von geringen Mengen niedriger schmelzender Produkte befreit ist. Bisher erfolgte die Reduktion mit Zinn und Salzsäure[1]), die man auch durch Stannochloridlösung ersetzen kann. Bequemer ist die katalytische Reduktion mit Nickelkatalysator in der oben beschriebenen Weise, wobei auf gründliches Auskochen des Katalysators zu achten ist. Hellgelbe Krystalle vom Smp. 226°. Die reinsten Präparate sollen nach *C. Vernet*[2]) bei 231° schmelzen.

Umlagerung von cis- in trans-p,p'-Diamino-stilben.

Die cis-Form lässt sich stundenlang mit Alkohol allein ohne Veränderung kochen. Um die Beständigkeit gegen Säure zu prüfen, wurde eine Probe in n. Salzsäure gelöst 24 Stunden stehen gelassen und dann kurz aufgekocht. Die Lösung blieb klar, also war kein schwerlösliches trans-Amin entstanden; mit Ammoniak wurde wieder die cis-Form erhalten. Kocht man jedoch die klare Lösung mit 10-proz. Salzsäure eine Stunde, so krystallisiert beim Erkalten das schwerlösliche trans-Amin-chlorhydrat. Nach dessen Zerlegung mit Ammoniak und Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt die trans-Base den richtigen Smp. 226°.

Derivate des cis-p,p'-Diamino-stilbens.

Di-benzalverbindung (VII). 0,6 g cis-Amin in 2 cm³ heissem Alkohol wurden mit 2 cm³ Benzaldehyd versetzt, worauf sich bald gelbe Krystallblättchen abschieden. Der Rest wurde durch Eindunsten und Weglösen der Benzoesäure mit Bicarbonat erhalten. Beim Umkrystallisieren aus heissem Toluol schieden sich zuerst wenige Kryställchen des trans-Azomethins ab; Smp. 254°[3]). Durch Petroläther wurde das cis-Azomethin als Hauptprodukt gefällt; es schmolz nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 104°.

5,122 mg Subst. gaben 16,270 mg CO_2 und 2,660 mg H_2O
4,432 mg Subst. gaben 0,308 cm³ N_2 (22,5°, 732 mm)

$C_{28}H_{22}N_2$	Ber.	C 87,00	H 5,75	N 7,25%
	Gef.	„ 86,63	„ 5,81	„ 7,73%

Di-acetylverbindung. Aus cis-Diamin mit kaltem Pyridin-Essigsäure-anhydrid unter schwacher Selbsterwärmung[4]). Beim

[1]) *Elbs* und *Hoermann*, J. pr. [2] **39**, 502 (1889); **47**, 66 (1893).

[2]) C. **1913**, I. 2130; Arch. Gen. [4] **35**, 148 (1913).

[3]) *C. Vernet*, Arch. Gen. [4] **35**, 148 ff.; C. **1913**, I. 2130.

[4]) Beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid allein entstehen hochschmelzende Gemische, die wohl vorwiegend die trans-Form enthalten. Aus demselben Grunde haben *Stoermer* und *Oehlert* beim cis-p-Mono-amino-stilben die Acetylierung in Pyridin vorgezogen, B. **55**, 1240 (1922).

Kühlen mit Eiswasser krystallisieren zunächst einige farblose Schuppen des trans-Di-acetylderivates[1]); beim Fällen der Mutterlauge mit Wasser erhält man das cis-Di-acetylderivat (Hauptprodukt), das aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser in feinen farblosen Nadeln vom Smp. 172° krystallisiert.

4,910 mg Subst. gaben 13,135 mg CO_2 und 2,680 mg H_2O
3,946 mg Subst. gaben 0,358 cm³ N_2 (24°, 732 mm)
$C_{18}H_{18}O_2N_2$ Ber. C 73,43 H 6,17 N 9,52%
Gef. „ 73,10 „ 6,12 „ 10,03%

Di-benzoylderivat. 0,5 g cis-Amin wurden in 10 cm³ kaltem Pyridin gelöst und mit 2 cm³ Benzoylchlorid versetzt, wobei die Temperatur auf 40° stieg. Nach Kühlung mit Eiswasser krystallisierten 0,15 g trans-Di-benzoylderivat (siehe unten); die Mutterlauge gab beim Fällen mit Wasser 0,9 g cis-Di-benzoylverbindung, die nach Umkrystallisieren aus Anisol farblose verfilzte Nädelchen vom Smp. 253° bildet.

3,908 mg Subst. gaben 11,501 mg CO_2 und 1,965 mg H_2O
3,420 mg Subst. gaben 0,210 cm³ N_2 (20,2°, 737 mm)
$C_{28}H_{22}O_2N_2$ Ber. C 80,34 H 5,30 N 6,71%
Gef. „ 80,27 „ 5,63 „ 6,93%

Das noch unbekannte Di-benzoylderivat des trans-Diamins wurde analog dargestellt und ergab aus Nitrobenzol farblose glänzende Nädelchen vom Smp. 352°.

2,503 mg Subst. gaben 0,155 cm³ N_2 (20,1°, 740 mm)
$C_{28}H_{22}O_2N_2$ Ber. N 6,71 Gef. N 7,02%

Die Pikrate der Basen haben wenig charakteristische Zersetzungspunkte.

cis- und trans-Stilbenrot (p,p'-Diamino-stilben → 2 Mol Naphtionsäure) (VIII).

cis-Form. 1,05 g cis-p,p'-Diamino-stilben (0,5 Centimol) wurden in 27 cm³ kalter n. Salzsäure (2,7 Centimol) gelöst, auf 0 bis 5° gekühlt und nach Zusatz von etwas Eis unter gutem Rühren auf einmal mit einer Lösung von 11 cm³ n. Natriumnitritlösung (1,1 Centimol) versetzt. Die hellrote Tetrazoniumsalzlösung wurde noch eine Stunde bei 0° gerührt.

Anderseits wurden 3,8 g Natrium-naphtionat-tetrahydrat (1,2 Centimol) und 4 g krystallisiertes Natriumacetat in 50 cm³ Wasser gelöst. Nach Kühlung auf 0° wurde die obige eiskalte Tetrazolösung unter Rühren in 10—15 Minuten zugetropft, worauf weitere 12 Stunden bei 0° gerührt und dann 48 Stunden lang stehen gelassen wurde. Die entstehende Suspension, welche die Farbsäure als dunkelblauen Niederschlag enthielt, wurde auf 70° erwärmt und durch Zusatz von etwa 2,7 g wasserfreier Soda in eine Lösung des roten Farb-

[1]) *Bender* und *Schultz*, B. **19**, 3237 (1886).

salzes verwandelt. Dieses wurde durch allmählichen Zusatz von 15 g pulverisiertem Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt und auf Ton getrocknet. Rohausbeute 5,3 g; berechnet 5,2 g.

Zur Reinigung wurden 3,5 g Rohfarbstoff mit 30 cm³ Wasser aufgekocht, nach Zusatz von 100 cm³ kochendem Alkohol durch ein Filter gegossen und durch Zugabe von 5 g krystallisiertem Natriumacetat in 30 cm³ Alkohol und Kühlung zur Krystallisation gebracht. Der Farbstoff war nunmehr frei von Chlorionen; zur Entfernung von Natriumacetat wurde er noch mit 100 cm³ Alkohol ausgekocht; Kakodylprobe negativ. Reinausbeute 50%. Zur Analyse wurde drei Stunden auf dem Wasserbad zur Konstanz getrocknet, wodurch bekanntlich meist keine absolute Trocknung erzielt wird.

$C_{34}H_{24}O_6N_6S_2Na_2$ Ber. N 11,64 S 8,83%
Gef. „ 9,92 „ 7,95%
Atomverhältnis N : S Ber. 6 : 2 Gef. 6 : 2,1

Der Farbstoff war etwa 88-prozentig und enthielt nur etwas Wasser.

trans-Form. Der bereits bekannte[1]) trans-Farbstoff wurde in analoger Weise dargestellt. Ein Unterschied zeigte sich am Anfang in der Schwerlöslichkeit des trans-p,p′-Diamino-stilben-dichlorhydrats, das aber bei Zusatz von Natriumnitrit eine leichtlösliche Tetrazoverbindung gibt. Zum Umkrystallisieren des roten Rohfarbstoffs war etwas mehr Lösungsmittel erforderlich, z. B. auf 7,5 g Farbstoff 100 cm³ heisses Wasser und 300 cm³ Alkohol, dann 7 g krystallisiertes Natriumacetat in 50 cm³ Alkohol. Auch hier wurde das Natriumacetat durch Auskochen mit Alkohol, in dem der Farbstoff sehr wenig löslich ist, entfernt.

$C_{34}H_{24}O_6N_6S_2Na_2$ Ber. N 11,64 S 8,83%
Gef. „ 9,48 „ 7,06%
Atomverhältnis N : S Ber. 6 : 2 Gef. 6 : 1,95

Der Farbstoff war etwa 81-prozentig.

Reduktive Spaltung des cis-Stilbenrots.

Nach einigen Vorversuchen in der trans-Reihe wurde 1 g cis-Farbstoff in 20 cm³ heissem Wasser gelöst und mit 1,5 g reinem krystallisiertem Stannochlorid in 2 cm³ Salzsäure (d = 1,19) versetzt, wobei teilweise die blaue Farbsäure ausfiel. Nun erwärmte man kurz zum Sieden und gab tropfenweise 1,75 cm³ Salzsäure zu, wodurch eine klare Reduktionslösung erhalten wurde. Beim Kühlen krystallisierten 1,2-Naphtylen-diamin-4-sulfosäure aus. Das Filtrat wurde mit verdünnter Natronlauge gefällt und gab 0,15 g cis-p,p′-Diamino-stilben, die nach Umlösen aus Alkohol den Smp. 118° zeigten.

In ähnlicher Weise gab die Reduktion des trans-Farbstoffs neben Naphtylen-diamin-sulfosäure das trans-Diamin zurück.

[1]) Nr. 731 („Stilbenrot G“) der Farbstofftabellen von *Schultz-Lehmann*. Leipzig, 7. Aufl. (1931).

cis- und trans-Stilbenviolett (p,p'-Diamino-stilben → 2 Mol 1-Naphtol-4-sulfosäure) (IX).

Technisches *Nevile-Winther*-Salz wurde durch Umkrystallisieren seines Zinksalzes (+ 8 H_2O) gereinigt und als solches dosiert[1]). Durch Zerlegen mit Soda und Filtration erhielt man eine Stammlösung, von der eine entsprechende Menge mit der zur Neutralisation der sauren Tetrazolösung berechneten Menge Soda plus 60% Überschuss versetzt wurde. Solche Lösungen wurden mit den wie oben bereiteten Tetrazolösungen gekuppelt, wobei wieder ein 20-proz. Überschuss an Naphtol-sulfosäure verwendet wurde; nach mehrstündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde auf dem Wasserbad erwärmt und mit 20 g Kochsalz ausgesalzen. Die auf Ton getrockneten noch salzhaltigen Farbstoffe wurden umkrystallisiert, indem je 1 g mit 100 cm³ Wasser heiss gelöst und mit 200 cm³ kochendem Alkohol versetzt wurde. Die heisse, durch eine Glassinternutsche filtrierte Lösung gab beim Kühlen auf 0° 0,47 g salzfreies Farbstoffpulver, das im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet wurde und noch Wasser enthielt.

cis-Farbstoff.

4,200 mg Subst. gaben 0,295 cm³ N_2 (24,1°, 741 mm)
0,0920 g Subst. gaben 0,0570 g $BaSO_4$

$C_{34}H_{22}O_8N_4S_2Na_2$ Ber. N 7,74 S 8,85%
Gef. „ 7,87 „ 8,51%
Atomverhältnis N : S Ber. 4 : 2 Gef. 4 : 1.9

Der Farbstoff war etwa 98-prozentig.

trans-Farbstoff.

6,160 mg Subst. gaben 0,385 cm³ N_2 (27°, 742 mm)
0,1473 g Subst. gaben 0,0824 g $BaSO_4$

$C_{34}H_{22}O_8N_4S_2Na_2$ Ber. N 7,74 S 8,85%
Gef. „ 6,94 „ 7,68%
Atomverhältnis N : S Ber. 4 : 2 Gef. 4 : 1.94

Der Farbstoff war ungefähr 88-prozentig.

Färberische Versuche.

Die Färbeversuche wurden entsprechend den früheren Angaben[2]), aber auf ein Fünftel verkleinert ausgeführt. Es wurden 3-proz. Färbungen in 20-facher Flotte hergestellt, indem je 0,03 g 100-proz. Farbstoff (bzw. von den niederprozentigen Präparaten eine entsprechend grössere Menge) in 20 cm³ heissem Wasser gelöst wurden. Zum Färben diente 1 g Baumwollgarn; in den Versuchen mit Salz wurden 0,2 g wasserfreies Natriumsulfat zugesetzt und eine Stunde bei 100° am Rückflusskühler gefärbt. Zur Bestimmung der aufgezogenen Menge wurde ein aliquoter Teil der gebrauchten Flotte gegen eine Standardlösung kolorimetriert. Da die gebrauchten Flotten etwas trüb und im Farbton bisweilen ein wenig verschoben waren[3]), wurde vor der Messung mit gleicher Menge Pyridin und dreifacher Menge Alkohol verdünnt. Über die Messung der Abziehbarkeit ist den früheren Angaben nichts hinzuzufügen.

[1]) *Friedländer* und *Taussig*, B. **30**, 1458 (1897).
[2]) *P. Ruggli*, Mell. Textilber. **15**, 68 (1934).
[3]) Dies wird bei Benzoazurin-ähnlichen Farbstoffen oft beobachtet; vgl. *P. Ruggli* und *A. Fischli*, Helv. **7**, 1013 (1924).

p,p'-Diamino-tolan (X).

Das zur katalytischen Reduktion verwendete Dinitro-tolan muss rein (Smp. 210—212°) und dinitro-stilben-frei sein, da eine Trennung der Reduktionsprodukte schwierig wäre[1]). 3 g werden in 100 cm³ Essigester, 100 cm³ Alkohol und 20 cm³ Wasser suspendiert[2]) und mit 5 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* im Wasserstoff geschüttelt, bis die für 12 Atome berechnete Menge von 1500 cm³ aufgenommen ist. Dabei tritt völlige Lösung ein; die Aufnahme erfolgt rasch und gleichmässig und wird erst gegen Schluss etwas langsamer, sodass sie nach 1—2 Stunden beendet ist.

Nach Absaugen des Katalysators werden die Lösungsmittel im Vakuum bei einer Badtemperatur von 30—40° bis auf 100 cm³ abdestilliert, worauf Krystallisation eintritt, die durch gute Kühlung vervollständigt wird. Durch Absaugen erhält man 1,4 g oder 60% der Theorie gelbe Krystalle von reinem Diamino-tolan, Smp. 234 bis 235° (statt 236°). Durch Einengen der Mutterlauge erhält man weitere 0,5 g in weniger reiner Form (Smp. 220—230°), die nach Umlösen bei 232° schmelzen. Das letzte Krystallisat aus der Hydrierlösung ergab 0,4 g oder 17% der Theorie cis-p,p'-Diamino-stilben vom Rohsmp. 110—115°. Die Gesamtausbeute entspricht also der theoretischen (2,3 g).

Ein Versuch, bei dem nur 95% der berechneten Wasserstoffmenge verwendet wurde, ergab ebenfalls als Nebenprodukt etwas cis-Diamino-stilben[3]). Bei Anwendung von 90% Wasserstoff liess sich die Bildung des letzteren vermeiden, doch sank dann die Gesamtausbeute auf 78%, sodass wir die Verwendung der berechneten Wasserstoffmenge vorziehen. Nebenbei bestätigten wir die von *H. Rupe* oft beobachtete Erscheinung, dass solche Hydrierungen bei Abwesenheit von Wasser nur sehr langsam verlaufen. Zum Umkrystallisieren des Diamino-tolans gebrauchen *Zincke* und *Fries* heissen absoluten Alkohol; auch *H. Reinhardt* empfiehlt grosse Mengen siedenden Sprit. Wir bevorzugen Anisol (1 g: 30 cm³), aus dem beim Erkalten grosse schwachgelbe Prismen vom Smp. 236° erhalten wurden, die sich an der Luft braun färben. In Pyridin, Dioxan und Anilin ist die Base leicht löslich, in Chloroform schwer löslich.

Derivate des p,p'-Diamino-tolans.

Das Chlorhydrat und Sulfat ist bereits von *Zincke* und *Fries* beschrieben[4]).

Das Diacetyl-derivat, das diese Forscher als weisse Nadeln vom Smp. über 270° beschreiben, bildet nach Umkrystallisieren aus Eisessig farblose durchscheinende Nädel-

[1]) Vgl. *H. Reinhardt*, B. **46**, 3601 (1913).

[2]) Eine Verringerung der Lösungsmittelmenge führt zu rot gefärbten, nicht einheitlichen Produkten, die vielleicht durch Selbstkondensation entstanden sind.

[3]) Der im Wasserstoffstrom reduzierte Katalysator gibt von sich aus etwas Wasserstoff ab.

[4]) A. **325**, 73 (1902).

chen vom Smp. 281°, deren Reinheit wir durch Analyse bestätigten, um sicher zu sein, dass die Acetylenbindung intakt geblieben ist.

4,437 mg Subst. gaben 12,900 mg CO_2 und 2,465 mg H_2O
4,743 mg Subst. gaben 0,413 cm³ N_2 (22,6°, 742 mm)
$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Ber. C 73,95 H 5,52 N 9,59%
Gef. „ 74,27 „ 5,82 „ 9,81%

Das Di-benzoylderivat, mit Benzoylchlorid in gekühltem Pyridin erhalten, bildet nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol kleine farblose durchscheinende Blättchen vom Smp. 332°.

3,476 mg Subst. gaben 10,290 mg CO_2 und 1,445 mg H_2O
5,087 mg Subst. gaben 0,317 cm³ N_2 (22,5°, 738 mm)
$C_{28}H_{20}O_2N_2$ Ber. C 80,74 H 4,84 N 6,73%
Gef. „ 80,74 „ 4,65 „ 6,98%

Das Di-benzalderivat wird erhalten, indem man die heisse Lösung von 0,2 g Diamino-tolan in 30 cm³ absolutem Alkohol mit 0,2 g Benzaldehyd versetzt. Das bald ausfallende gelbe Azomethin schmilzt nach Umkrystallisieren aus Benzol, Toluol oder Pyridin unter Zusatz von Tierkohle grösstenteils bei 207°, enthält aber noch eine kleine Menge einer höherschmelzenden Verunreinigung, die nicht entfernt werden konnte und sich auch in dem zu hohen Kohlenstoffwert zeigt.

$C_{28}H_{20}N_2$ Ber. C 87,46 H 5,24 N 7,28%
Gef. „ 88,17 „ 5,57 „ 7,54%

Farbstoff aus p,p'-Diamino-tolan („Tolanrot") (XII).

1,04 g Diamino-tolan (5 Millimol) wurden in 28 cm³ n. Salzsäure (28 Millimol) aufgeschlämmt, auf −5° gekühlt und unter gutem Rühren und Zusatz von etwas Eis auf einmal mit 11 cm³ n. Natriumnitritlösung (11 Millimol) versetzt. Nach kurzer Zeit ging das ziemlich schwerlösliche Chlorhydrat in eine klare, schwach orange gefärbte Tetrazoniumchloridlösung über, die noch kurze Zeit weiter gerührt wurde.

Diese Lösung wurde innert 10 Minuten unter Rühren und Kühlen in eine Kupplungslösung eingetropft, die aus 3,5 g Natriumnaphtionat-tetrahydrat (11 Millimol) und 4 g Natriumacetat-trihydrat (30 Millimol) bereitet war. Die blauschwarze Farbsäure fiel alsbald aus und wurde zur vollständigen Kupplung noch einige Stunden weiter gerührt und über Nacht stehen gelassen. Die dunkelblaue Suspension wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbad durch Zusatz von 3 g wasserfreiem Natriumcarbonat in das rote Farbsalz übergeführt, das mit feingepulvertem Kochsalz oder Kochsalzlösung ausgesalzen wurde. Nach Trocknen auf Ton betrug die Rohausbeute 5,8 g.

Zur Reinigung wurden je 2 g des rohen Farbstoffs in 50 cm³ heissem Wasser gelöst, mit 100 cm³ heissem Alkohol versetzt und rasch durch ein Faltenfilter gegossen. Beim Erkalten krystallisierten 1,2 g Farbstoff (nahezu der berechneten Ausbeute entsprechend), die im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet wurden. Das rot-

braune Pulver war frei von Chlorionen. Eine 0,15-proz. Lösung zeigt dunkelrote Farbe.

5,885 mg Subst. gaben 0,604 cm³ N_2 (21°, 726 mm)
0,1490 g Subst. gaben 0,0953 g $BaSO_4$

$C_{34}H_{22}O_6N_6S_2Na_2$ Ber. N 11,67 S 8,90%
Gef. „ 11,54 „ 8,76%
Atomverhältnis N : S Ber. 6 : 2 Gef. 6 : 1,99.

Farbstoff aus p,p'-Diamino-tolan und 2 Mol 1-Naphtol-4-sulfosäure („Tolanviolett") (XIII).

Zur Bereitung der Kupplungslösung wurden 4 g 1-Naphtol-4-sulfosaures Zink (mit 8 Mol H_2O), entsprechend 6,1 Millimol, in 20 cm³ Wasser gelöst und das Zink durch Zugabe einer Lösung von 1,75 g krystallisierter Soda (6,1 Millimol) in 5 cm³ Wasser gefällt. In dem vom basischen Zinkcarbonat abgesaugten Filtrat wurden weitere 6 g krystallisierte Soda (20 Millimol) gelöst, worauf man eine wie oben bereitete Tetrazoniumsalzlösung aus Diamino-tolan unter Kühlung und Rühren zutropfte. Der ausfallende violette Farbstoff wurde in der schwach alkalischen Lösung einige Stunden weiter gerührt, über Nacht stehen gelassen und auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten wurden 4,35 g schwarzviolettes Pulver abgesaugt.

Zur Reinigung wurde je 1 g Rohfarbstoff in 80 cm³ heissem Wasser gelöst, durch ein Faltenfilter gegossen und mit einer Lösung von 5 g Natriumacetat in 150 cm³ heissem Alkohol versetzt. Die nach Erkalten abgesaugten 0,57 g Farbstoff wurden durch dreimaliges Auskochen mit 50 cm³ Alkohol von anhaftendem Natriumacetat befreit.

5,920 mg Subst. gaben 0,358 cm³ N_2 (21,6°, 738 mm)
0,1906 g Subst. gaben 0,1094 g $BaSO_4$

$C_{34}H_{20}O_8N_4S_2Na_2$ Ber. N 7,76 S 8,88%
Gef. „ 6,80 „ 7,88%
Atomverhältnis N : S Ber. 4 : 2 Gef. 4 : 2,02.

Nach der Analyse war der Farbstoff 88-proz.
Die Lösung ist dunkelrotviolett, die Baumwollfärbung rotviolett.

Färberische Untersuchung der Farbstoffe.

In der früher beschriebenen Weise wurden 3-proz. Färbungen auf 1 g Baumwollstrang in 20-facher Flotte ausgeführt, teils ohne Glaubersalz, teils mit 0,2 g Glaubersalz, entsprechend 20% des Baumwollgewichtes.

Zur kolorimetrischen Bestimmung wurden die Flotten mit bestimmten Mengen Alkohol und Pyridin verdünnt, wodurch klare, gut messbare Lösungen erhalten wurden.

Abbau von tetrazotiertem p,p'-Diamino-tolan zu Tolan.

Wie im theoretischen Teil erwähnt, bezweckte dieser Versuch den Nachweis, dass beim Tetrazotieren von Diamino-tolan kein Wasser an die dreifache Bindung angelagert wird, dass also kein Tetrazo-desoxybenzoin entsteht.

1 g Diamino-tolan wurde in der bei den Farbstoffen angegebenen Weise tetrazotiert und die saure Lösung nach einstündigem Stehen unter Rühren in 150 cm³ siedenden Alkohol eingetropft, der zur Abstumpfung der Mineralsäure 2 g Natriumacetat enthielt. Nach kurzem Kochen und Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde die braunrote essigsaure Lösung mit 2 g Natriumbicarbonat neutralisiert und der Alkohol im Vakuum möglichst vollständig abdestilliert. Der braune Niederschlag wurde in Äther aufgenommen und dieser nach dem Trocknen bis auf 2 cm³ abdestilliert. Beim Kühlen krystallisierten 0,77 g (90% der Theorie) braungefärbte Krystalle vom Rohsmp. 55—60°.

Durch fraktionierte Sublimation im Vakuum und Umkrystallisieren aus Methanol wurde Tolan vom Smp. 60° erhalten, das mit einem Vergleichspräparat vom Smp. 60 –61° keine Depression ergab. Beim Mischen mit Desoxybenzoin (Smp. 57°) fiel jedoch der Smp. auf 35—40°; letzteres war also nicht anwesend. Allerdings gab die vollständige Sublimation unseres Rohtolans im Vakuum auch Anteile von etwas höherem Smp. (von 61—70°), doch dürfte dies auf einer geringen Beimischung von Stilben beruhen, das bekanntlich mit Tolan Mischkrystalle bildet. So haben beispielsweise *Pascal* und *Normand*[1]) für Mischungen von 94% Tolan und 6% Stilben ein Erstarrungsintervall von 70—62,5° gefunden.

Zur Ergänzung haben wir das Tolan noch durch sein bekanntes Dibromid identifiziert. Nach Umkrystallisieren aus Toluol Smp. 200—205° (*Limpricht* und *Schwanert* 200—205°, *Staudinger* und *Rathsam* 205—208°).

Darstellung von Stilben und Tolan.

Für die Darstellung dieser oft gebrauchten Substanzen geben wir im Folgenden einige Ergänzungen.

Stilben. 8 g Magnesium, das mit etwas Jod aktiviert ist, wird mit 100 cm³ Äther überschichtet, worauf man unter Rühren allmählich 40 g Benzylchlorid zugibt, sodass der Äther im Sieden bleibt. Danach erwärmt man weitere drei Stunden auf dem Wasserbad. Hierauf gibt man langsam 30 g Benzaldehyd zu, rührt noch einige Zeit und zerlegt mit Eis und 350 cm³ 10-proz. Schwefelsäure. Nach Ausäthern, Trocknen und Abdestillieren hinterbleibt das Phenyl-benzyl-carbinol in fast quantitativer Ausbeute. An Stelle der wenig zweckmässigen Destillation haben wir ein drei- bis vierstündiges Erhitzen im Ölbad auf 220—230° vorgezogen (Steigrohr), worauf beim Kühlen die Hauptmenge Stilben auskrystallisiert. Der ölige Anteil wird durch Verreiben mit 60 cm³ eiskaltem Methanol ausgezogen und nach Abdestillieren des Methanols wieder 3 Stunden auf die

[1]) Bl. [4] **13**, 154 (1913).

angegebene Temperatur erhitzt, worauf beim Kühlen eine zweite Fraktion krystallisiert, die wieder mit Methanol gewaschen wird. Ausbeute 64%. Das Stilben wird aus der 20-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert und kann nach *Meisenheimer* und *Heim*[1]) von Dibenzyl befreit werden.

Dibromid. 5 g Stilben in 50 cm³ Schwefelkohlenstoff werden in 5—10 Minuten mit 2 cm³ Brom in 5 cm³ Schwefelkohlenstoff tropfenweise versetzt, wobei man nur mässig kühlt, damit sich kein Stilben ausscheidet. Nach Stehen in Eiswasser wird das Dibromid abgesaugt und mit Alkohol gut gewaschen; Ausbeute 9 g.

Tolan wird daraus am besten nach der Vorschrift von *Söderbäck*[2]) dargestellt. Beim Umkrystallisieren ist zunächst ein Überschuss an Lösungsmittel empfehlenswert (auf 5 g 100 cm³ Methanol), dann fällt beim Erkalten zunächst eine geringe Menge stilbenhaltiges Tolan aus (0,2 g vom Smp. 68—70°). Die Mutterlauge gibt nach teilweisem Abdestillieren und Kühlen reines Tolan vom Smp. 61°.

p,p'-Diamino-desoxybenzoin (XI).

Zincke und *Fries*[3]) erhielten das Präparat durch Hydratisierung von p,p'-Diamino-tolan bei zweistündigem Kochen mit verdünnter Salzsäure; sie beschreiben weiter sein Chlorhydrat, Sulfat, Diacetylderivat sowie die Überführung in p,p'-Dioxy-desoxybenzoin. Auch *Reinhardt* hatte Diamino-desoxybenzoin in Händen[4]).

Da wir bei der Hydratisierung reichlich Verharzung beobachteten, wählten wir die Bedingungen etwas milder und erwärmten das Diamino-tolan mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. konz. Säure auf 2 Vol. Wasser) 30 Minuten auf dem Wasserbad, worauf weitere 30 Minuten gekocht wurde und die Base bzw. ihr Chlorhydrat völlig in Lösung ging. Die beim Erkalten ausgeschiedenen farblosen Nädelchen von Diamino-desoxybenzoin-chlorhydrat werden abgesaugt, in wenig heissem Wasser gelöst und mit Sodalösung die Base ausgefällt. Aus kochendem Wasser krystallisiert das reine Diamino-desoxybenzoin vom Smp. 145°; Ausbeute 50% der Theorie.

Die im Wasser unlöslichen harzigen Reste können in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt werden; auch das ursprüngliche salzsaure Filtrat gibt mit Alkali noch eine geringe Menge der Base.

Derivate des p,p'-Diamino-desoxybenzoin.

Di-benzalderivat. 0,3 g Diamino-desoxybenzoin werden in 5 cm³ warmem Alkohol gelöst und mit 0,3 cm³ Benzaldehyd versetzt, worauf alsbald schwachgelbe Krystalle ausfallen. Sie sind auch in kochendem Alkohol schwerlöslich, lassen sich aber aus Toluol (1 g : 50 cm³) gut umkrystallisieren und bilden schwachgelbe Krystallkörnchen vom Smp. 181°.

[1]) A. **355**, 275 (1907).
[2]) A. **443**, 161 (1925).
[3]) A. **325**, 74, 75 (1902).
[4]) B. **46**, 3600 (1913).

5,347 mg Subst. gaben 16,370 mg CO_2 und 2,685 mg H_2O
5,070 mg Subst. gaben 0,326 cm³ N_2 (21,5°, 725 mm)
$C_{28}H_{22}ON_2$ Ber. C 83,54 H 5,52 N 6,97%
Gef. „ 83,50 „ 5,62 „ 7,11%

Oxim. Man erwärmt die Lösung von 0,5 g Diamino-desoxybenzoin in 5 cm³ Alkohol mit der wässrigen Lösung von 0,2 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0,25 g Natriumacetat 2 Stunden auf dem Wasserbad. Das Oxim wird durch Wasser gefällt und aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, Smp. 146°. Mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Diamino-desoxybenzoin gibt es eine starke Depression. Das Oxim ist in Natronlauge löslich und mit Essigsäure wieder fällbar.

1,917 mg Subst. gaben 0,298 cm³ N_2 (24°, 729 mm)
$C_{14}H_{15}ON_3$ Ber. N 17,43 Gef. 17,14%

Das Di-acetylderivat ist bereits von *Zincke* und *Fries* beschrieben; Smp. 272°.

Roter Farbstoff aus p,p'-Diamino-desoxybenzoin und Naphtionsäure (XIV)[1]).

Einwirkung von 2 Mol salpetriger Säure: 1,13 g Diamino-desoxybenzoin (5 Millimol) wurden in 28 cm³ n. Salzsäure (28 Millimol) klar gelöst, auf 0° gekühlt, mit etwas Eis versetzt und unter Rühren auf einmal 10 cm³ n. Natriumnitritlösung (10 Millimol) zugegeben, wobei die Lösung dunkelrot wurde, aber klar blieb.

Nach einstündigem Stehen bei 0° wurde sie tropfenweise zu einer Kupplungslösung gegeben, die aus 3,5 g Natriumnaphtionat-tetrahydrat (11 Millimol) und 4 g Natriumacetat-trihydrat (30 Millimol) in 50 cm³ Wasser bereitet war. Die dunkelblaue Suspension der Farbsäure wurde nach mehrstündigem Rühren und Stehen über Nacht unter Erwärmen auf dem Wasserbad mit 6 g krystallisiertem Soda in das rote Farbsalz verwandelt, mit 10 g Kochsalz ausgesalzen und nach Absaugen auf Ton getrocknet. Die Reinigung erfolgte ähnlich wie früher.

$C_{24}H_{18}O_5N_5SNa$ Ber. N 13,7 S 6,3%
Gef. „ 12,2 „ 5,9%
Atomverhältnis N : S Ber. 5 : 1 Gef. 5 : 1,06.

Der Farbstoff war etwa 92-proz.

Bei einer Wiederholung wurde die Diazotierung unter sehr vorsichtigem tropfenweisem Zusatz des Nitrits vorgenommen, doch erhielt man den gleichen Farbstoff. Atomverhältnis N : S Gef. 5 : 0,96.

Die freie Aminogruppe des Farbstoffs wurde nachgewiesen, indem die mangels genügender Substantivität nur schwach orangerote Baumwollfärbung nachdiazotiert und mit alkalischer H-Säure zu Blauviolett entwickelt wurde.

In einem präparativen Versuch wurde die konz. Farbstofflösung mit einem Mol salpetriger Säure diazotiert und aus analytischen Gründen mit alkalischem 6-Brom-2

[1]) Vgl. auch *H. Reinhardt*, B. **46**, 3601 (1913).

naphtol gekuppelt. Das aus Wasser-Alkohol umkrystallisierte Präparat unterschied sich vom Ausgangsmaterial durch seine dunkel rotbraune Farbe und seine geringere Loslichkeit in Wasser, doch wies der zu niedrige Bromgehalt auf nur teilweise Kupplung (etwa 40%) hin.

Mit den beschriebenen Ergebnissen stimmt auch unsere weitere Beobachtung überein, dass sich aus dem Einwirkungsprodukt von 2 Mol salpetriger Säure auf Diamino-desoxybenzoin durch Verkochen mit Natriumacetat-haltigem Alkohol kein Desoxybenzoin erhalten liess (vgl. den beschriebenen Abbau von tetrazotiertem Diaminotolan zu Tolan). Es entstand unter nur geringer Stickstoffentwicklung ein brauner, über 300° verkohlender, stickstoffhaltiger amorpher Körper, der vielleicht das Isonitrosoderivat einer polymolekularen Diazoaminoverbindung ist.

cis-p,p'-Dinitro-stilben (XVI).

p,p'-Dinitro-stilben-μ-carbonsäure (XV). 27 g Natriumsalz der p-Nitrophenyl-essigsäure, das längere Zeit bei 110 bis 120° getrocknet war, wurde mit 22 g p-Nitro-benzaldehyd (geringer Überschuss), 100 cm³ Essigsäure-anhydrid und 4 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid 20 Stunden im Ölbad auf 80—90° erhitzt, dann in 600 cm³ Wasser gegossen und erwärmt. Nach Erkalten wurde der braune Niederschlag mit wenig Alkohol gewaschen und getrocknet; 41 g. Daraus wurde durch Aufkochen mit 300 cm³ 5-proz. Sodalösung die Dinitro-stilben-μ-carbonsäure ausgezogen, heiss filtriert und mit verdünnter Essig- oder Salzsäure gefällt. Ausbeute 30 g, nach Umkrystallisieren aus heissem Eisessig 24 g vom Smp. 265—267° (*W. Borsche*[1]) 264°).

cis-p,p'-Dinitro-stilben (XVI). Zur Decarboxylierung wurden je 20 g Chinolin im Ölbad auf 210° erhitzt, worauf man 1 g Naturkupfer C und 5 g der soeben beschriebenen Säure in einer Minute portionsweise zugab, wobei jeweils starke Kohlendioxydentwicklung eintrat. Nach weiteren 3 Minuten wurde in eine Schale gegossen und das Chinolin mit 150 cm³ 10-proz. Salzsäure weggelöst. Das abgesaugte und getrocknete dunkelbraune Reaktionsprodukt wurde durch Verreiben mit wenig Aceton von harzigen Anteilen befreit und zur Entfernung des Kupfers mit siedendem Eisessig ausgezogen (30 cm³: 5 g). Beim Erkalten krystallisierte die Hauptmenge des cis-Dinitro-stilbens, der Rest wurde mit Wasser gefällt. Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus der 10-fachen Menge Eisessig blieben schwerlösliche, hochschmelzende braune Produkte ungelöst, aus denen sich trans-Dinitro-stilben isolieren liess. Das Hauptprodukt wurde mit 30—40% Ausbeute erhalten; es schmolz konstant bei 185—186°.

3,456 mg Subst. gaben 7,845 mg CO_2 und 1,280 mg H_2O
3,040 mg Subst. gaben 0,285 cm³ N_2 (19,7°, 725 mm)

$C_{14}H_{10}O_4N_2$	Ber. C 62,22	H 3,71	N 10,37%
	Gef. „ 61,91	„ 4,14	„ 10,43%

[1]) B. **42**, 3598 (1909).

Umlagerung. 0,3 g cis-Form wurden in 3 cm^3 Nitrobenzol mit einem Körnchen Jod 10 Minuten auf 200° erhitzt. Beim Erkalten krystallisierten 0,3 g trans-Dinitro-stilben in gelben Nädelchen vom Smp. 286—287°, nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol 288° (Mischprobe).

Reduktion. 2 g wurden in 200 cm^3 Essigester-Alkohol-Wasser mit Nickelkatalysator reduziert und nahmen erst in 5½ Stunden 95% der berechneten Wasserstoffmenge auf. Das Filtrat gab nach Abdestillieren bis auf 40 cm^3 0,2 g höher schmelzende Produkte (208—220°), bei weiterem Eindunsten unter allmählichem Wasserzusatz 1,2 g oder 90% der Theorie rohes cis-Diamino-stilben, aus dem sich durch Umlösen aus Methanol-Wasser noch etwas trans-Form abtrennen liess. Die cis-Form schmolz bei 115—118° und gab mit einem reinen Präparat (Smp. 121°) keine Depression.

Curriculum vitae.

Ich, *Friedrich Lang* von Binningen, wurde als Sohn des Theodor Lang, Metzgermeister, und seiner Gattin Marie, geb. Dörenbecher, am 23. Juli 1911 in Binningen geboren. Ich absolvierte fünf Jahre Primarschule in Binningen und dann acht Jahre Untere und Obere Realschule in Basel, wo ich im April 1931 das Maturitätszeugnis erwarb. Darauf begann ich meine Chemiestudien an der Anstalt für Anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und bestand im Dezember 1933 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Vom Sommersemester 1934 bis Ende Sommersemester 1935 arbeitete ich im organischen Laboratorium bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe und legte im Juni 1935 das Vorexamen in organischer Chemie ab. Anschliessend begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli die vorliegende Arbeit, die im Wintersemester 1937/38 ihren Abschluss fand.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, Fr. Bürki, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, A. Hagenbach, A. Ostrowski, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, O. Spiess, M. Wehrli, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren danke ich für ihre Bemühungen bestens.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli für alle wertvollen Ratschläge und Anregungen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.